

Über die Umsetzung von Lactamenoläthern mit reaktionsfähigen Methylenverbindungen

Bohlmann, Ferdinand
Ottawa, Norbert

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 9, 1957,
S.177-179



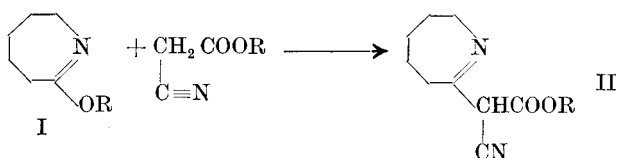
Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Über die Umsetzung von Lactamenoläthern mit reaktionsfähigen Methylenverbindungen

Von Ferdinand Bohlmann und Norbert Ottawa

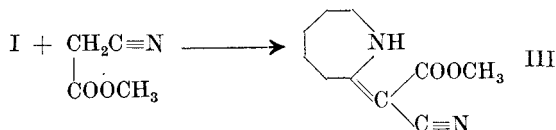
Summary: The reinvestigation of the reaction of S. Petersen¹⁾ of lactame enolethers with active methylene compounds lead to the correct constitution of these condensation products.

In einem Patent¹⁾ beschreibt S. Petersen die Umsetzung von Lactam-enoläthern mit verschiedenen Verbindungen mit reaktionsfähigen Methylengruppen. So gibt z. B. der aus Caprolactam und Dimethylsulfat leicht zugängliche Enoläther I ein Kondensationsprodukt mit Cyanessigester, dem S. Petersen¹⁾ die Konstitution II zuordnet:



Da derartige Verbindungen für die Synthese von Lupinen-Alkaloiden interessant sein konnten, wurde diese Reaktion an einer Reihe von Beispielen untersucht.

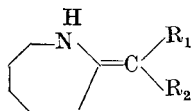
Zunächst wurde die Reaktion von I mit Cyanessigester nachgearbeitet. Das entstehende kristalline Produkt zeigte ein UV-Spektrum, das nicht mit der angegebenen Struktur in Einklang zu bringen war (II). Das Maximum bei 284 μ ist nur zu erklären, wenn man annimmt, daß die Estergruppe in Konjugation zur Doppelbindung steht, so daß die Konstitution III wahrscheinlich war. Diese Annahme konnte durch die Messung des IR-Spektrums bestätigt werden. Die sekundäre Aminogruppe erkennt man in den Banden bei 3200 und 3120 cm^{-1} , während die langwellige Lage der C=C-Valenzschwingung bei 1584 cm^{-1} die Konjugation mit Ester- und Nitrilgruppe zu erkennen gibt.



Zur weiteren Stütze der Struktur (Typ III) wurden eine Reihe ähnlicher Verbindungen dargestellt. So erhielt man aus I und Cyanacetamid die gut

¹⁾ D. B. P. 8286 (1952).

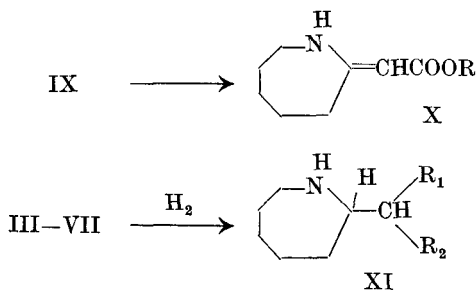
kristallisierende Verbindung IV. Ganz analog wurden mit den entsprechenden Estern die Verbindungen V–IX erhalten. In allen Fällen lag das Maximum der UV-Absorption zwischen 280 und 290 m μ und auch die IR-Spektren waren dem von III entsprechend.



- IV $R_1 = \text{CN}$, $R_2 = \text{CONH}_2$
 V $R_1 = \text{CN}$, $R_2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$
 VI $R_1 = \text{CN}$, $R_2 = \text{COOH}$
 VII $R_1 = R_2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$
 VIII $R_1 = R_2 = \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$
 IX $R_1 = \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$, $R_2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$

Da also in diesen Verbindungen kein aktiver Wasserstoff neben den Estergruppen vorhanden war, mußte, um weitere Reaktionen möglich zu machen, zunächst durch Verseifung und Decarboxylierung eine COOR-Gruppe entfernt werden (X).

Hierbei traten jedoch Schwierigkeiten auf. Alle Verbindungen waren sehr schwer verseifbar und die Decarboxylierung trat nicht ein. Um mildere Verseifungsbedingungen anwenden zu können, wurden daher die Verbindungen VIII und IX dargestellt. Doch gelang auch hier die Decarboxylierung nicht. Aus diesem Grunde scheinen diese Verbindungen für den Aufbau tri- und tetracyclischer Lupinen-Alkaloide kaum geeignet, zumal auch die Überführung der Verbindungen in die hydrierten Systeme vom Typ XI nicht gelang.



Beschreibung der Versuche:

Die Herstellung der Kondensationsprodukte sei am Beispiel des 1-Aza-cycloheptyliden-2-cyanacetamids beschrieben.

5 g Caprolactam-0-methyläther²⁾ und 3,3 g Cyanacetamid wurden 3 Stdn. auf 140° erhitzt; dabei kann die Abspaltung von Methanol beobachtet werden. Das rohe Kondensationsprodukt wurde in Methanol gelöst und durch Anspritzen mit Wasser zur Kristallisation gebracht. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol wurden farblose Kristalle vom Schmp. 152° erhalten. Ausbeute 4,8 g. $\lambda_{\text{max}} = 286 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 22 \text{ 100}$) in Methanol.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON}_3$ (179,2) Ber: C 60,32 H 7,31 Gef: C 60,48 H 7,37.

²⁾ R. Benson und T. Cairus, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2117 (1948).

Tafel 1. Physikalische Daten der Kondensationsprodukte

Verbindung	Schmp.	Sdp. *)	λ_{\max} in m μ **)	
III	118°	—	286	21 900
IV	152°	—	286	22 100
V	63°	—	286	21 850
VI	—	0,02/150°	284	—
VII	—	0,07/160°	290	32 700
VIII	—	0,1/150°	290	25 200
IX	—	1 /160°	290	27 000

*) im Kugelrohr, Badtemp.

**) in Methanol.

Zusammenfassung: Die Reaktion von Lactamenoläthern mit reaktionsfähigen Methylenverbindungen, die von *S. Petersen*¹⁾ entdeckt wurde, wird an einigen Beispielen untersucht und die Struktur dieser Kondensationsprodukte richtiggestellt.